

553963

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

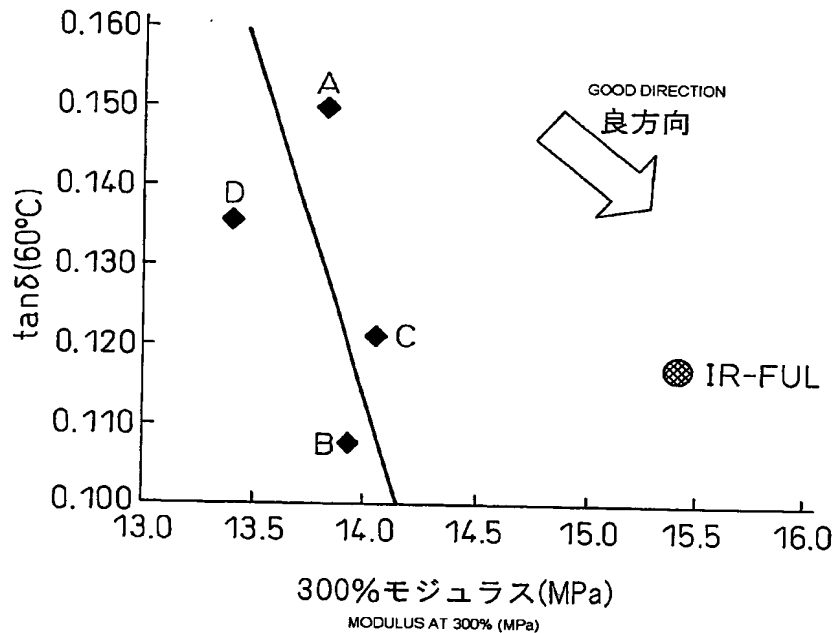
(10) 国際公開番号  
WO 2004/101669 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 9/00 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006200 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 芦浦 誠 (ASHIURA, Makoto) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 川面 哲司 (KAWAZURA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 八柳 史 (YATSUYANAGI, Fumito) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 28 日 (28.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-137708 2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003) JP  
特願2004-059470 2004 年 3 月 3 日 (03.03.2004) JP
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋 5 丁目 3 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/続葉有/

(54) Title: RUBBER COMPOSITION CONTAINING MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER BONDED TO FULLERENE

(54) 発明の名称: フラーレンに結合した変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物



(57) Abstract: A rubber composition which is obtained by compounding a rubber ingredient comprising 0.5 to 100 wt.% modified conjugated diene polymer which has a fullerene bonded to the molecule and has a weight-average molecular weight of 50,000 or higher. The composition has satisfactory processability and an excellent balance between modulus and heat buildup. It further has satisfactory cold flowability and an excellent tan  $\delta$  balance.

/続葉有/

WO 2004/101669 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 分子中に結合したフラレンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体0.5~100重量%を含むゴム成分を配合して得られる、加工性が良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、またコールドフロー性が良好でtanδバランスの優れたゴム組成物。

## 明 細 書

フラーレンに結合した変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物

## 技術分野

本発明は結合したフラーレンを分子中に有する変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物に関し、更に詳しくは加工性が良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、また良好なコールドフロー性並びに60℃における $\tan \delta$ 値が低くかつ0℃における $\tan \delta$ 値が高い、優れた $\tan \delta$ バランスを有する前記変性ジエン系重合体を含むゴム組成物に関する。

## 背景技術

フラーレンは炭素原子のみからなる球状化合物であり、炭素60個( $C_{60}$ )及びそれ以上の偶数個の炭素からなる高次フラーレンの総称である。これらは、12個の5員環と20個又はそれ以上の5員環、6員環もしくは7員環を含んでいる。特に最も代表的な $C_{60}$ は、その特殊な電子系により非常に反応性の高い分子であることが近年わかってきており、その反応性を利用してさまざまな化学修飾が行われている。球状炭素分子フラーレンをゴム成分中にフィラーとして配合することは、例えば特開平10-168238号公報に記載されており、また、イソプレンをリビングアニオン重合し、その末端をフラーレンで変性することは、例えばMacromolecules 1997, 30, 2546-2555に記載されている。しかしながら、このMacromoleculesに記載の方法で合成した共役ジエン系重合体がゴム組成物として有用であることは知られていない。

## 発明の開示

本発明はフラーレンを共役ジエン系重合体に化学的に結合させて変性させた変性共役ジエン系共重合体を配合した優れた物性を有するゴム組成物、特に加工性に優れ、モジュラスが高く、そしてモジュラスと発熱性とのバランスに優れたゴム組成物並びに良好なコールドフロー性並びに60℃における $\tan \delta$ 値が低くかつ0℃における $\tan \delta$ 値が高い $\tan \delta$ バランスに優れたゴム組成物を提供することを目的とする。

本発明に従えば、分子中に結合したフラーレンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体をゴム成分全量に対し0.5～100重量%含むゴム成分100重量部及び補強充填剤5～100重量部を含んでなるゴム組成物が提供される。

本発明によれば、以下に示す通り、加工性及びモジュラスが良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、またコールドフロー性が良好で $\tan \delta$ バランスに優れたゴム組成物が得られる。

## 図面の簡単な説明

以下図面を参照して本発明を説明するが、

図1は実施例1及び比較例1～4の $\tan \delta$  (60℃)と300%モジュラスとの関係を示すグラフ図であり、

図2は実施例2及び比較例5～7の重量平均分子量と $\tan \delta$ バランスとの関係を示すグラフ図である。

## 発明を実施するための最良の形態

前述の如く、フラーレンは、炭素原子のみからなる球状化合物であり、炭素60個( $C_{60}$ )及びそれ以上の偶数個の炭素からなる高次フラーレンの総称である。これらは、12個の5員環と20個又

はそれ以上の5員環、6員環又は7員環を含んでおり、代表的なものとして、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{96}$ 、 $C_{120}$ 等が挙げられる。特に最も代表的な $C_{60}$ は、その特殊な電子系により非常に反応性の高い分子であることが知られており、その反応性を利用してさまざまな化学修飾が行われている。また、特殊な電子系並びに分子サイズが大きいことなどから、フラーレンを分子内に含む重合体は、電氣的、磁氣的、機械的、熱的諸特性において特異な性質を示すことが予想され、機能性材料として期待されている。

本発明者らは、分子中に結合したフラーレンを有する共役ジエン系重合体を合成してゴム組成物に配合することによって、良好な加工性、高モジュラス、優れたモジュラスと発熱性のバランスを示すこと、更には良好なコールドフロー性を示し、タイヤのトレッドゴムとして考えた場合、転がり抵抗の指標である $\tan \delta$  ( $60^{\circ}\text{C}$ )が低く、ウェットスキッド抵抗の指標となる $\tan \delta$  ( $0^{\circ}\text{C}$ )が高い、優れた $\tan \delta$ バランスを示すことを見出し、本発明に至った。

本発明に係るゴム組成物に配合するフラーレン変性共役ジエン系重合体は、重量平均分子量が50,000以上、好ましくは100,000~2,000,000で、ゴム組成物に配合するゴム成分の0.5~100重量%、好ましくは10~100重量%を構成する。フラーレンの変性量については特に限定はないが、変性共役ジエン系重合体の1分子鎖当り0.001~2個(分子)であるのが好ましく、0.01~2個(分子)であるのが更に好ましい。

前記フラーレン変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量が50,000未満では分子量が低過ぎるため、効果が相殺されてしまうので好ましくない。本発明のゴム組成物中に配合するゴム成分中の

フラーレン変性共役ジエン系重合体の配合量が少な過ぎると所望の物性が得られないので好ましくない。

本発明に係るゴム組成物に配合する分子中にフラーレンを有する変性共役ジエン系重合体は、例えばアニオン重合で生成した共役ジエン系重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成することができる。そのような合成されたものの一つとしては、共役ジエン系重合体として芳香族ビニルモノマーと共役ジエンモノマーとのアニオン重合により生じた共重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成したものが挙げられる。このような芳香族ビニルモノマーとしては、スチレンや $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）などを挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエンモノマーとしては1,3-ブタジエンや2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどを挙げるができる。中でも1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。さらに、芳香族ビニルモノマーが変性共役ジエン系重合体の10～80重量%、より好ましくは10～50%を構成するものであることが、適度なガラス転移温度を保つので好ましい。このような変性共役ジエン系重合体の一つとして、例えば芳香族ビニルモノマーとしてスチレンを、また共役ジエンモノマーとしてブタジエンを用いて共重合されることにより、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）を得、さらにこの共重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させることによりフラーレン変性スチレン-ブタジエン共重合体ゴムを得ることができる。また、他の共役ジエン系重合体として、ポリイソプレンゴム（IR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、

スチレンーイソプレン共重合体ゴム、スチレンーブタジエンーイソプレン共重合体ゴムなどの各種ジエン系重合体を用いることができ、変性共役ジエン系重合体は、このような共役ジエン系重合体を重合する際に後記の合成例にも示したように、重合完了時に市販のフラレンを添加して重合体を変性させることにより製造することができる。

本発明に係るゴム組成物中に配合される他のゴム成分としては、ゴム組成物に使用することができる任意のジエン系ゴム又はジエン系ゴム以外のゴムを挙げることができる。かかる代表的なジエン系ゴムとしては、各種天然ゴム（NR）、各種ポリイソプレンゴム（IR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、各種エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム（EPDM）、各種クロロプレンゴム、各種ブチルゴム、各種ハロゲン化ブチルゴム、各種アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴムなどをあげることができる。また、非ジエン系ゴムとしては、各種エチレンープロピレン共重合体ゴム、各種エチレンーブテン共重合体ゴム、各種臭素化イソブチレンーパラメチルスチレン共重合体ゴム、各種エピクロロヒドリンゴム、各種シリコンゴムなどをあげることができる。これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

本発明に係るゴム組成物は、補強充填剤及び必要に応じてその他の配合剤を含むことができる。補強充填剤としては、カーボンブラックやシリカなどを配合することが好ましい。補強充填剤の配合量には特に限定はないが、ゴム成分100重量部に対し、5～100重量部配合するのが好ましく、10～90重量部配合するのが更に好ましい。本発明に係るゴム組成物に配合することができるカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、

サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどゴム組成物に配合することができる任意のカーボンブラックがあげられる。本発明に係るゴム組成物に配合することができるシリカとしてはゴム組成物に配合することができる任意のシリカがあげられる。

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分100重量部に対し、好ましくは0.1～10重量部、更に好ましくは0.2～7重量部の加硫剤を配合する。その他、本発明に係るゴム組成物には、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。本発明に係るゴム組成物は、すぐれたモジュラス及び発熱性のバランス並びに優れた $\tan \delta$ バランスが必要とされるタイヤトレッド用ゴム組成物として有用であるが、それ以外にも、例えば、ベルト、ホース、防振ゴム、ローラー、シート、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、各種医療、理化学用品、土木建築用品、海洋、自動車、鉄道、OA、航空機、包装用ゴム製品などに使用することができる。

## 実施例

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

### 実施例1及び比較例1～4

表Iに示す配合（重量部）において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を0.25リットルの密閉型ミキサーで3～5分間混練した、得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を8インチのオープンロ



ールにて混練してゴム組成物を得た。この組成物を  $15 \times 15 \times 0.2$  cmの金型中で  $160^\circ\text{C}$  で20分間プレス加硫してゴムシートを得た。

上で得た加硫ゴムシートを以下の方法で評価した。

300%モジュラス (MPa) : J I S K 6 3 0 1 に準拠して測定

$\tan \delta$  ( $60^\circ\text{C}$ ) : 粘弾性スペクトロメーター (東洋精機 (株) 製) を用いて、温度  $60^\circ\text{C}$  にて、初期歪10%、動的歪 $\pm 2\%$ 、周波数20Hzの条件で測定した値である。なお、タイヤのトレッドゴムを考えた場合にはこの値が低いほど転がり抵抗性が小さく、従って発熱性が少なく燃費が少なくてすむ。

放出時加工性 : 密閉型ミキサーで混練後の放出時における状態を目視により判定した。

○ : 良好

△ : まとまり不良

× : 不良

表 I

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1
配合 (重量部)					
IR-A <sup>1)</sup>	100	—	—	—	—
IR-B <sup>2)</sup>	—	100	—	—	—
IR-C <sup>3)</sup>	—	—	100	—	—
IR-D <sup>4)</sup>	—	—	—	100	—
IR-FUL <sup>5)</sup>	—	—	—	—	100
カーボンブラック <sup>6)</sup>	50	50	50	50	50
亜鉛華 <sup>7)</sup>	3	3	3	3	3
ステアリン酸 <sup>8)</sup>	2	2	2	2	2
老化防止剤 <sup>9)</sup>	1	1	1	1	1
加硫促進剤 NS <sup>10)</sup>	1	1	1	1	1
硫黄 <sup>11)</sup>	2	2	2	2	2
評価物性					
300%モジュラス(MPa)	13.8	13.9	14.1	13.4	15.4
tan $\delta$ (60°C)	0.1499	0.1076	0.1210	0.1358	0.1173
放出時加工性	○	×	×	△	○

- 1)~4)未変性ポリイソプレン (合成例参照)  
 5)フラーレン変性ポリイソプレン (合成例参照)  
 6)ショウブラックN339 (昭和キャボット(株)製)  
 7)亜鉛華3号 (正同化学(株)製)  
 8)ビーズステアリン酸 (桐、日本油脂(株)製)  
 9)サントフレックス13 (6C、日本モンサント(株)製)  
 10)ノクセラーNS-P (大内新興化学(株)製)  
 11)油処理硫黄 (軽井沢精練所(株)製)

### 合成例

使用した未変性ポリイソプレンIR-A, IR-B, IR-C及びIR-D並びに変性ポリイソプレンIR-FULは以下の通りにして合成した。これらの合成に使用した化学試薬は以下の通りである。

シクロヘキサン及びイソプレン：関東化学(株)製のものを、モレキュラーシーブス4Aにより脱水し、窒素バブリングして用いた。

n-ブチルリチウム：関東化学(株)製、n-ヘキサン溶液1.6

mol/L のものを用いた。

トルエン：関東化学（株）製のものを、ナトリウム存在下、1週間程度還流し、脱水の指標であるベンゾフェノンケチルの濃青色を確認した後に蒸留して用いた。

フラーレン：東京化成（株）製の  $C_{60} > 99.9\%$  のフラーレンを脱気、乾燥して用いた。

#### 未変性 I R - A ~ I R - D の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2830 g、イソプレン 517.6 g (7.598 mol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を 50 °C にした後、n-ブチルリチウム 1.854 mL (2.911 mmol) を添加した。重合転化率が 100% に到達した後、メタノール 0.5 mL を添加して 10 分間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤（イルガノックス 1520）を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することによりポリイソプレンを得た。n-ブチルリチウムの添加量を変えることにより、I R - A ~ I R - D を製造した。

得られた未変性ポリイソプレンの数平均分子量  $M_n$  はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した。その結果は以下の通りであった。

I R - A	325,000
I R - B	941,000
I R - C	837,000
I R - D	513,000

#### フラーレン変性 I R (I R - FUL) の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2272 g、イソプレン 204.3 g (2.999 mol)

を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を  $50^{\circ}\text{C}$  にした後、*n*-ブチルリチウム  $1.481\text{ mL}$  ( $2.311\text{ mmol}$ ) を添加した。重合転化率が  $100\%$  に到達した後、フラーレン ( $\text{C}_{60}$ ) の  $0.185$  重量%トルエン溶液  $11.23\text{ g}$  ( $0.02885\text{ mmol}$ ) を添加し、1時間攪拌した。続いて、メタノール  $0.5\text{ mL}$  を添加して1時間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤 (イルガノックス  $1520$ ) を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することによりフラーレン変性ポリイソプレンを得た。数平均分子量  $M_n$  は  $859000$  で、重量平均分子量  $M_w$  はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定した結果、 $1202000$  で、 $M_w/M_n$  は  $1.40$  であった。

表 I に評価結果を示した。また、図 1 にはモジュラスと  $60^{\circ}\text{C}$  における  $\tan \delta$  の関係を示した。図 1 において、点 A~D はそれぞれ比較例 1~4 を示し、IR-FUL は実施例 1 を示す。

#### 実施例 2 及び比較例 5~7

表 I I に示す配合 (重量部) において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を  $0.25$  リットルの密閉型ミキサーで  $3\sim 5$  分間混練した、得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を  $8$  インチのオープンロールにて混練してゴム組成物を得た。この組成物を  $15 \times 15 \times 0.2\text{ cm}$  の金型中で  $160^{\circ}\text{C}$  で  $20$  分間プレス加硫してゴムシートを得た。

上で得た加硫ゴムシートを以下の方法で評価した。

粘弾性：粘弾性スペクトロメーター (東洋精機 (株) 製) を用いて、温度  $60^{\circ}\text{C}$  及び  $0^{\circ}\text{C}$  にて、初期歪  $10\%$ 、動的歪  $\pm 2\%$ 、周波数  $20\text{ Hz}$  の条件での測定した  $\tan \delta$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ) 及び  $\tan \delta$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ) 値並びにその比である。

なお、 $\tan \delta$  (60℃) の値が低いほど転がり抵抗性が小さく、従って発熱性が少なく燃費が少なく、また  $\tan \delta$  (0℃) の値が高いほどウェットスキッド抵抗が大きく、濡れた路面でのブレーキ性能が向上する。

コールドフロー性：未加硫のゴムシートを24時間放置し、その形状の変化の有無を目視により観察した。

表 II

配合成分 (重量部)	比較例5	比較例6	比較例7	実施例2
SBR-A <sup>1)</sup> $M_w$ 478000 <sup>12)</sup> St:22.1wt%, Vinyl:58.5% <sup>13)</sup>	100	—	—	—
SBR-B <sup>2)</sup> $M_w$ 643000 <sup>12)</sup> St:22.0wt%, Vinyl:59.9% <sup>13)</sup>	—	100	—	—
SBR-NF <sup>3)</sup> $M_w$ 403000 <sup>12)</sup> St:19.9wt%, Vinyl:59.9% <sup>13)</sup>	—	—	100	—
SBR-FCP <sup>4)</sup> $M_w$ 769000 <sup>12)</sup> St:26.0wt%, Vinyl:61.3% <sup>13)</sup>	—	—	—	100
カーボンブラック <sup>5)</sup>	60	60	60	60
亜鉛華 <sup>6)</sup>	3	3	3	3
ステアリン酸 <sup>7)</sup>	1	1	1	1
老化防止剤 <sup>8)</sup>	1	1	1	1
アロマ系オイル <sup>9)</sup>	5	5	5	5
加硫促進剤 CZ <sup>10)</sup>	2	2	2	2
硫黄 <sup>11)</sup>	2	2	2	2
粘弾性				
$\tan \delta$ (60℃)	0.201	0.204	0.277	0.187
$\tan \delta$ (0℃)	0.679	0.675	0.929	1.091
$\tan \delta$ (0℃) / $\tan \delta$ (60℃)	3.378	3.309	3.354	5.834
コールドフロー				
24時間	有り	有り	有り	なし

1) Nipol NS120 (日本ゼオン (株) 製)

2) JSR SL563 (JSR (株) 製)

3) 未変性SBR (合成例参照)

4) フラーレン変性SBR (合成例参照)

5) ショウブラック N339 (昭和キャボット (株) 製)

6) 亜鉛華 3号 (正同化学 (株) 製)

7) ビーズステアリン酸 桐 (日本油脂 (株) 製)

8) サントフレックス 13、6C (日本モンサント (株) 製)

9) エキストラクト 4号S (日本シェル (株) 製)

10) ノクセラー CZ-G (大内新興化学 (株) 製)

11) 油処理硫黄 (軽井沢精練所 (株) 製)

12) 重量平均分子量

13) St: スチレン量、Vinyl: ビニル量

## 合成例

なお、以下の合成例で用いた試薬は以下の通りである。

シクロヘキサン、スチレン：関東化学（株）製のものを、モレキュラーシーブス 4 A により脱水し、窒素バブリングして用いた。

ブタジエン：日本石油化学（株）製、純度 99.3% 品をモレキュラーシーブス 4 A により脱水して用いた。

n-ブチルリチウム：関東化学（株）製、n-ヘキサン溶液 1.58 mol/L のものを用いた。

N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) は、モレキュラーシーブス 4 A により脱水し、窒素バブリングして用いた。

トルエン：関東化学（株）製のものを、金属ナトリウムの存在下に、1 週間程度還流し、脱水の指標であるベンゾフェノンケチルの濃青色を確認した後に蒸留して用いた。

フラーレン：東京化成（株）製  $C_{60} > 99.9\%$  のフラーレンを脱気、乾燥して用いた。

## 未変性 SBR (SBR-NF) の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 3138 g、スチレン 115.6 g (1.110 mol) ブタジエン 438.9 g (8.172 mol) 及び TMEDA 1.102 mL (7.398 mmol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を 50 °C にした後、n-ブチルリチウム 3.805 mL (5.936 mmol) を添加した。重合転化率が 100% に到達した後、メタノール 0.5 mL を添加して 30 分間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤（イルガノックス 1520）を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することにより固形状のポリマーを得た。

得られたポリマーのスチレン量は19.9wt% ( $^1\text{H-NMR}$ で測定)、ビニル量は59.9% ( $^1\text{H-NMR}$ で測定)、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は403000 (前述の方法で測定) であった。

#### フラーレン変性SBR (SBR-FCP) の合成

窒素置換された内容量10Lのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン3137g、スチレン113.8g (1.093mol) ブタジエン438.9g (8.172mol) 及びTMEDA0.812mL (5.535mmol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を50℃にした後、 $n$ -ブチルリチウム3.330mL (5.266mmol) を添加した。重合転化率が100%に到達した後、フラーレン ( $C_{60}$ ) の0.670wt%トルエン溶液49.30g (0.4588mmol) を添加し、2時間攪拌した。続いて、メタノール0.5mLを添加して1時間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤 (イルガノックス1520) を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することにより固形状のポリマーを得た。得られたポリマーのスチレン量は26.0wt%、ビニル量は61.3%、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は769000であった (それぞれ前述の方法で測定)。

表IIに示す配合 (重量部) において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を0.6リットルの密閉型ミキサーで3~5分間混練した。得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を8インチのオープンロールにて混練し、ゴム組成物を得た。この組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間プレス加硫してゴムシートを得た。

表IIに評価結果を示した。また、図2には重量平均分子量と  $\tan \delta$  (0℃) /  $\tan \delta$  (60℃) 比との関係を示した。図2に

において、点 A，B 及び NF はそれぞれ比較例 5 ～ 7 を示し、点 F C P は実施例 2 を示す。

#### 産業上の利用可能性

以上の通り、本発明に従ったゴム組成物は加工性が良好で、モジュラスが高くかつモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、また良好なコールドフロー性を示し、かつ  $\tan \delta$  バランスに優れる（即ち  $\tan \delta$  (60℃) が低くかつ  $\tan \delta$  (0℃) が高い）ので、例えばタイヤのトレッド用ゴムなどに使用するのに好適である。



## 請 求 の 範 囲

1. 分子中に結合したフラーレンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体をゴム成分全量に対し0.5～100重量%含むゴム成分100重量部及び補強充填剤5～100重量部を含んでなるゴム組成物。

2. 前記変性共役ジエン系重合体に結合したフラーレンの量が変性共役ジエン系重合体の1分子鎖当たり0.001～2個(分子)である請求項1に記載のゴム組成物。

3. ゴム成分100重量部に対して加硫剤0.1～10重量部を含む請求項1又は2に記載のゴム組成物。

4. 前記変性共役ジエン系重合体がアニオン重合で生成した共役ジエン系重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成されたものである請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

5. 前記変性共役ジエン系重合体が芳香族ビニルモノマーと共役ジエンモノマーとのアニオン重合により生じた共重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成されたものである請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物。

6. 前記芳香族ビニルモノマーユニットが前記変性共役ジエン系重合体の10～80重量%を構成する請求項5に記載のゴム組成物。

Fig.1

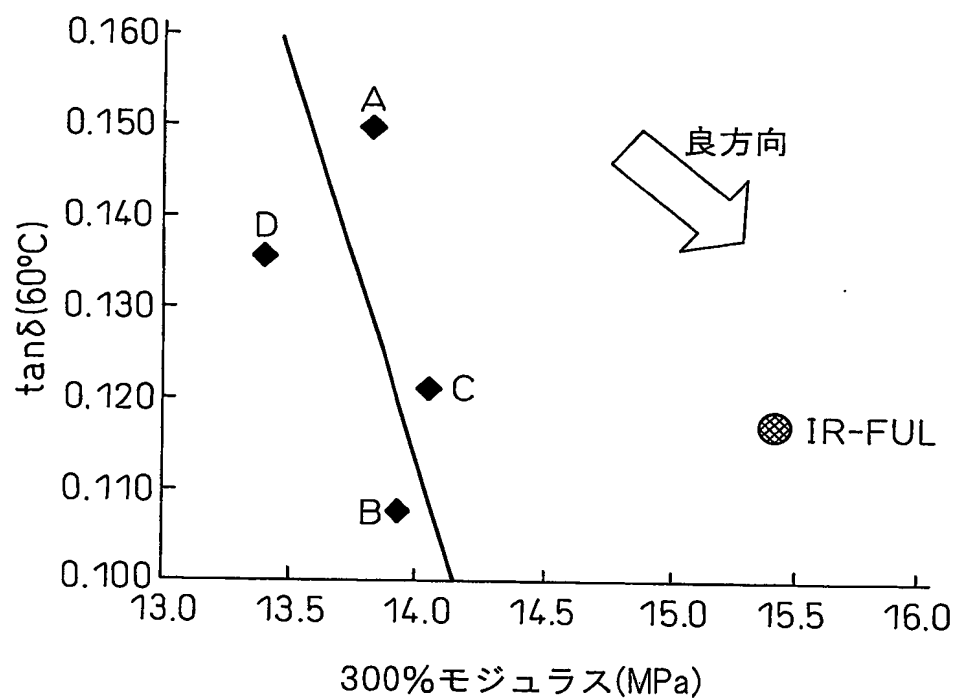
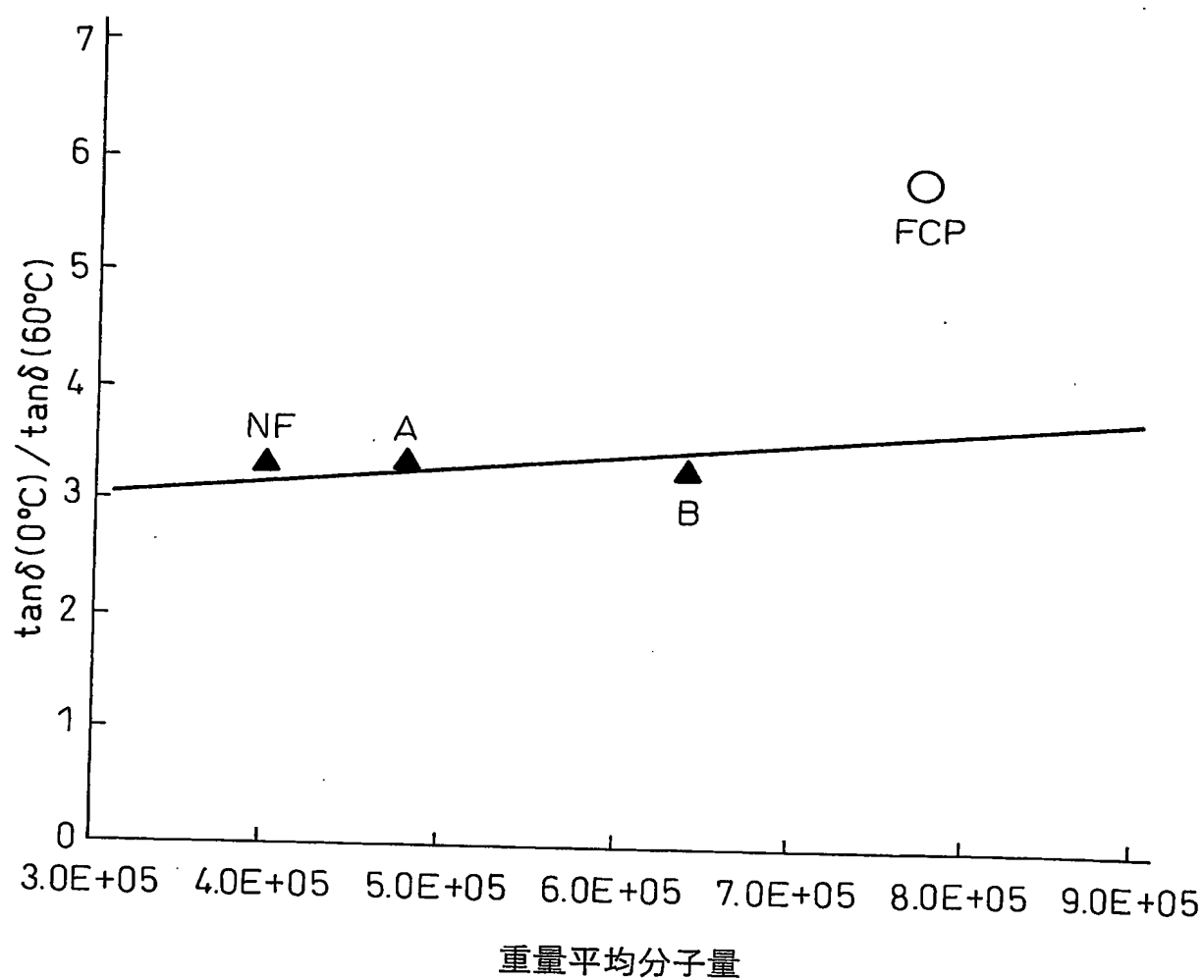


Fig. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00-9/10, C08L21/00-21/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5750615 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER CO.), 12 May, 1998 (12.05.98), Column 14, lines 56 to 65. & JP 10-168238 A Column 1, lines 2 to 11 & EP 844275 A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 May, 2004 (20.05.04)

Date of mailing of the international search report  
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/006200

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 9/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 9/00- 9/10, C08L 21/00- 21/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5750615 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPAN Y) 1998. 05. 12、第14欄第56-65行 & JP 10-168238 A、第1欄第2-11行 & EP 844275 A1	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 05. 2004

国際調査報告の発送日

01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456